

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-63648

(43) 公開日 平成9年(1997)3月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	A
				B
6/18			6/18	E

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-221606

(22) 出願日 平成7年(1995)8月30日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 相原 雄一

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

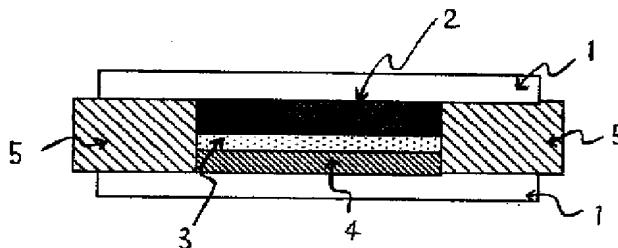
アサコーポレーション内

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【目的】 優れた放電特性を保持しながらも決められた使用方法の範囲内で利用される限り安全性の高いリチウム電池を安価に提供することを目的とする。

【構成】 正極と、負極としてリチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーピングできる化合物を用いる電池であって、溶質の少なくとも一部に過塩素酸リチウムを用い、該過塩素酸リチウムを溶解する電解質が高分子固体電解質と有機溶媒からなるゲル電解質であって、該有機溶媒を除去しても過塩素酸リチウムが高分子固体電解質に溶解可能な濃度である電解質組成であるリチウム電池とすることで、上記目的を達成できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極としてリチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーブできる化合物を用いる電池であって、溶質の少なくとも一部に過塩素酸リチウムを用い、該過塩素酸リチウムを溶解する電解質が高分子固体電解質と有機溶媒からなるゲル電解質であって、該有機溶媒を除去しても過塩素酸リチウムが高分子固体電解質に溶解可能な濃度である電解質組成であることを特徴とするリチウム電池。

【請求項 2】 前記高分子固体電解質が、ポリエチレンオキサイドを含む請求項 1 記載のリチウム電池。

【請求項 3】 前記有機溶媒が、 $\gamma$ -ブチロラクトンである請求項 1 記載のリチウム電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム電池の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロニクス分野の発展に伴い電子機器が小型化されており、電池においても電子機器同様に小型化が望まれている。特にリチウムを負極活物質として用いた電池は高エネルギー密度が期待できることから、小型でかつ高容量が期待できる電池である。

【0003】しかし、リチウム電池の実用化に際しては、安全性が非常に重要な課題となっている。即ち、リチウムは空気中の水分あるいは水、アルコール類と激しく反応して、発火することが知られている。特に、充放電を行う二次電池においてはリチウムの活性状態が現われ危険であることから、その対策として、リチウムイオンをドーブしたカーボンを用いるロッキングチェアタイプの電池が考案され実用化に至っている。しかしながら、これらの電池においても充電末での負極は活性であり、リチウム同様の反応性を有する。

【0004】したがって、現在においては、溶媒・溶質・活物質などの面から様々な安全対策が研究されており、また、電池自身の安全性を補足するため電池外部に保護回路を設ける等をしている。

【0005】電解質における安全性という点においては、固体電解質系の開発が積極的に行われている。固体電解質はイオン伝導度および加工面において無機電解質よりも優れていることから、有機高分子固体電解質がその中心的研究対象となっている。この種の電解質は高温においても気化することがないので、温度上昇に対する電池内圧の極端な上昇は発生しない。しかしながら高分子固体電解質は常温以下でのイオン伝導が不十分であるため、高出力が必要あるいは低温での出力が必要となる用途では実用化には問題が多いといえる。

【0006】また、電解質に用いられるリチウム塩は特に一次電池用として、過塩素酸リチウムが用いられてきた。過塩素酸リチウムは安価であり、かつイオン伝導度

が高いことがその理由である。しかしながら、過塩素酸リチウムの結晶は不安定であり、熱や衝撃を与えると爆発することが知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を鑑みなされたものであり、優れた放電特性を保持しながらも決められた使用方法の範囲内で利用される限り安全性の高いリチウム電池を安価に提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】正極と、負極としてリチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーブできる化合物を用いる電池において、溶質の少なくとも一部に過塩素酸リチウムを用いることによって良好なイオン伝導を広い温度レンジで得ることが可能となる。前述したように、過塩素酸リチウムは解離していない状態で熱や衝撃を与えると非常に危険である。しかしながら、過塩素酸リチウムを溶解する電解質が高分子固体電解質と有機溶媒からなるゲル電解質であって、該有機溶媒を除去しても過塩素酸リチウムが高分子固体電解質に溶解可能な濃度である電解質組成である場合、電池における安全基準外の誤使用で電池が高温下（100℃前後）に置かれて電解液の過剰な蒸気圧で安全弁が開きゲル電解質の一部を構成する有機溶媒が蒸発しても、リチウム塩を溶解可能なポリマーヘイオンとして拡散することから、過塩素酸リチウムの結晶としての析出は起こらない。特に高温中ではポリマーの分子運動が大きくなるので、偏析を防ぐ結果になったと考えられる。また、ゲル電解質中の電解質に含まれる高分子固体電解質がポリエチレンオキサイドであることによって、リチウムイオンおよびアニオンを速やかに取り込むことが可能である。ポリビニルアルコールなども塩を良く溶解するが、リチウムとの反応性などの問題が挙げられることから、ポリエチレンオキサイドが好ましいと言える。ポリエチレンオキサイド中でのリチウムイオンは酸素原子がリガンドとなり 4 配位されて溶解していることを考えれば一般的に最大溶解度はオキシエチレンユニットに対してリチウムイオンは 0.25 個の溶解が可能である。しかしながら、オキシエチレンユニットを含まない構造の高分子固体電解質を含め、用いるポリマーの分子量或いは構造、電荷分布によって大きく影響されることからこれに限定されるものではない。

【0009】また、低粘度溶媒を用いると低温における特性は向上するが、高温下での安全性は溶媒の揮発速度が速いために逆に低下するものである。一般的に用いられるプロピレンカーボネート単独では低温における特性が悪いことから、電解質に含まれる有機溶媒が  $\gamma$ -ブチロラクトンであることが好ましい。

【0010】上述の通り、正極と、負極としてリチウム金属、リチウム合金又はリチウムをドーブできる化合物

を用いる電池であって、溶質の少なくとも一部に過塩素酸リチウムを用い、該過塩素酸リチウムを溶解する電解質が高分子固体電解質と有機溶媒からなるゲル電解質であって、該有機溶媒を除去しても過塩素酸リチウムが高分子固体電解質に溶解可能な濃度である電解質組成であることにより、安価で優れた放電特性を保持しながらも決められた使用方法の範囲内で利用される限り安全性の高いリチウム電池が提供可能となる。また、電解質に含まれる高分子固体電解質がポリエチレンオキサイドを含むことによって、より安全性の高いリチウム電池を提供できる。加えて、電解質に含まれる有機溶媒が、 $\gamma$ -ブチロラクトンであることによって広い温度レンジでの優れた電池特性の発現が可能となるものである。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細について実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0012】（本発明）下記の手順にしたがって、本発明のシート状電池を作製した。正極活物質層を形成すべく、正極活物質に二酸化マンガンをを用い、導電材としてケッチェンブラック、バインダーとしてポリエチレンオキサイド2官能アクリル酸エステルを混合したものを複合正極として使用した。作製方法は以下の通りである。二酸化マンガンをケッチェンブラックを10：1の重量比率で混合したものを15gに、上記有機化合物と $\gamma$ -ブチロラクトンを有機化合物が体積百分率で50%となるよう相溶させ、過塩素酸リチウムを0.6mol/lになるよう溶解させたものを4gを加えて混合して正極合剤とした。正極集電体であるステンレス箔上に上述の正極合剤をキャストした後、電子線を照射して正極とした。

【0013】電池の負極活物質としてはリチウム金属を用い、これをステンレス箔の負極集電板に圧着した。電解質層は $\gamma$ -ブチロラクトンにポリエチレンオキサイド2官能アクリル酸エステルを体積百分率で50%となるよう相溶させ、過塩素酸リチウムを0.6mol/lとなるよう溶解させたものを上述の負極上に塗布した後、電子線を照射してゲル電解質層を形成させた。

【0014】上述の通り作製した正極／電解質／リチウムを重ね合わせて、封口部には変性ポリエチレン製の枠体を配置した後、ヒートシーラーで熱融着させシート状

電池を作製した。なお、電池集電体の正極面にレーザーマーキングで内圧上昇によって開放される弁を設けた。

【0015】図1は、本発明の薄形電池の断面図である。図中1は外装も兼ねたステンレス鋼からなる正極および負極集電体で、2は二酸化マンガンを活物質とした正極合材である。3は電解質、4は金属リチウム、5は変性ポリエチレンからなる封口材である。

【0016】（比較例）下記の手順にしたがって、比較例のシート状電池を作製した。正極活物質層を形成すべく、正極活物質に二酸化マンガンをを用い、導電材としてケッチェンブラック、バインダーとしてポリエチレンオキサイド2官能アクリル酸エステルを混合したものを複合正極として使用した。作製方法は以下の通りである。二酸化マンガンをケッチェンブラックを10：1の重量比率で混合したものを15gに、上記有機化合物とプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの体積比3：2の混合溶媒を有機化合物が体積百分率で40%となるよう相溶させ、過塩素酸リチウムを0.6mol/lになるよう溶解させたものを4gを加えて混合して正極合剤とした。正極集電体であるステンレス箔上にこの正極合剤をキャストした後、電子線を照射して正極とした。

【0017】電池の負極活物質としてはリチウム金属を用い、これをステンレス箔の負極集電板に圧着した。電解質層はプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの体積比で3：2の混合溶媒に過塩素酸リチウムを0.6mol/lとなるよう溶解させたものを不織布に含浸させ電解質層を形成させた。

【0018】上述の作製した正極／電解質／リチウムを重ね合わせて、封口部には変性ポリエチレン製の枠体を配置した後、ヒートシーラーで熱融着させシート状電池を作製した。なお、本発明同様に電池集電体の正極面にレーザーマーキングで内圧上昇によって開放される弁を設けた。

【0019】上述の本発明および比較例の電池をあらかじめ表面温度が120℃に保たれているホットプレート上に載せて時間に対する電池の変化を観察した。その結果を表1に示す。

#### 【0020】

#### 【表1】

時間経過	電池変化及び個数（全電池個数各 20 個）	
	本 発 明	比 較 例
0～10分	変化なし	形状に変化あり
11～20分	安全弁開放 16 個	安全弁開放 20 個
21～30分	安全弁開放 20 個	電池破裂 12 個
31～40分		電池破裂 20 個
180分～	約 3 時間経過後 電池破裂 1 個	

【0021】表 1 から明らかなように、時間経過 10 分において比較例の電池は内圧が上昇して形状が保たれなくなったのに対し、本発明の電池は変化が認められなかった。これは低沸点溶媒であるジメトキシエタンが入っているか否かの違いであると考えられる。時間経過 11～20 分にて比較例の電池は全て安全弁が開放した。また、本発明の電池は約 21～30 分で全て安全弁が開放した。この違いは電解質の違いに起因するものであると考えられる。その後、比較例の電池は約 21～30 分で破裂するものが約 60% 発生した。これに対し、本発明の電池は 40 分の経過を経ても破裂は 0% であり、3 時間の経過を経ても破裂するものは約 5% にとどまった。

【0022】

【発明の効果】以上の説明から明かなように、危険性のある過塩素酸リチウムを用いた電池においても、過塩素

酸リチウムを溶解する電解質が高分子固体電解質と有機溶媒からなるゲル電解質であって、該有機溶媒を除去しても過塩素酸リチウムが高分子固体電解質に溶解可能な濃度である電解質組成であることにより、また、電解質に含まれる高分子固体電解質がポリエチレンオキサイドを含むことによって、より安全性の高いリチウム電池を提供できる。加えて、電解質に含まれる有機溶媒が γ-ブチロラクトンであることによって広い温度レンジでの優れた電池特性の発現が可能となり、ひいては、優れた放電特性を保持しながら決められた使用範囲内で使用される限り安全設計を高めたリチウム電池を安価で提供することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のリチウム電池の断面図である。

【図 1】

